

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07130348 A**

(43) Date of publication of application: **19.05.95**

(51) Int. Cl

H01M 2/16

(21) Application number: **05298934**

(22) Date of filing: **04.11.93**

(71) Applicant: **NIPPON MUKI CO LTD**

(72) Inventor: **HIBI FUMIHIDE
HIRASHIMA TAKASHI
IMOTO HARUJI**

(54) SEPARATOR FOR STORAGE BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To easily and economically prepare separators for secondary batteries and make the separators have a lot of satisfactory properties such as high temperature oxidation resistance, etc., by containing preset amounts of mineral oil and phenolic resin in a finely porous sheet consisting of polyolefine-type resin and an inorganic powder.

CONSTITUTION: Mineral oil and phenolic oil are

contained in about 5-30wt.% and 0.5-5wt.% ratio, respectively, in a finely porous sheet consisting of polyolefine-type resin and an inorganic powder or mineral oil, phenolic resin, and carbon black are contained in about 5-30wt.%, 0.5-5wt.%, and about 5wt.% or less ratio, respectively, in a finely porous sheet consisting of polyolefine-type resin and an inorganic powder.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-130348

(43) 公開日 平成7年(1995)5月19日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 2/16

識別記号

P

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-298934

(22) 出願日 平成5年(1993)11月4日

(71) 出願人 000232760

日本無機株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目1番地

(72) 発明者 日比 文秀

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会

社垂井工場内

(72) 発明者 平島 敬

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会

社垂井工場内

(72) 発明者 井本 春二

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会

社垂井工場内

(74) 代理人 弁理士 北村 和男

(54) 【発明の名称】 蓄電池用セパレータ

(57) 【要約】

【目的】 高温での耐酸化性、耐候性、引張強度及び電気抵抗の特性を全て満足する蓄電池用セパレータを製造工程を少なくして製造する。

【構成】 ポリオレフィン系樹脂と無機粉体とから成る微多孔性シートに、鉱物オイルを約5～30重量%とフェノール樹脂を0.5～5重量%を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂と無機粉体とから成る微多孔性シートに、鉱物オイルを約5～30重量%と該フェノール樹脂を0.5～5重量%を含有せしめて成る蓄電池用セパレータ。

【請求項2】 ポリオレフィン系樹脂と無機粉体とから成る微多孔性シートに、鉱物オイルを約5～30重量%、該フェノール樹脂を0.5～5重量%及び該カーボンブラックを約5重量%以下含有せしめて成る蓄電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリオレフィン系樹脂製蓄電池用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、この種の蓄電池用セパレータとして、先に出願人は、特公昭62-31784号公報において、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体とから成る微多孔性シートを主体とし、これに該フェノール樹脂を5～50重量%含有せしめて耐折強度を向上せしめたものを開示した。また特開平2-155161号公報において、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体と可塑剤とから成る三者の混合物をシート状に成形し、該可塑剤の全部又は一部を有機溶剤で抽出して微多孔性シートとし、乾燥して該微多孔性シートを製造した後、これに酸化防止剤とリン酸系過酸化分解剤とを含有せしめたパラフィン系オイルを付着せしめて耐高温酸化性の向上したものを開示した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし乍ら、前者の蓄電池用セパレータの場合には、フェノール樹脂を5～50重量%含有させることでセパレータの耐折強度の向上は認められるが、反面、電気抵抗が高温における耐酸化性、引張強度が劣化することが分かった。而も、フェノール樹脂の使用量が比較的多く、不経済である不都合をもたらす。また後者の蓄電池用セパレータの場合には、酸化防止剤とリン酸系過酸化分解剤とをパラフィン系オイルの混合物を該多孔性シートに付着させることにより耐高温酸化性を向上せしめることが出来るが、耐候性を欠く不都合をもたらす。而も、高温での耐酸化性を付与するためには、該多孔性シートの製造後、これに前記の混合物を付着せしめる工程を要し、製造時間、労力、コストの増大をもたらす。本発明は、前記従来法の不都合を解消し、簡単且つ経済的に製造でき、而も、耐高温酸化性、引張強度、耐候性、電気抵抗の全ての特性を満足する蓄電池用セパレータを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成する本発明の蓄電池用セパレータは、ポリオレフィン系樹脂と

無機粉体とから成る微多孔性シートに、鉱物オイルを約5～30重量%と該フェノール樹脂を0.5～5重量%を含有せしめて成る。

【0005】

【作用】 該蓄電池用セパレータは、上記の所定量の鉱物オイルを含有せしめることにより、優れた高温での耐酸化性が維持されると共に、上記所定量のフェノール樹脂を含有せしめることにより、優れた耐候性と引張強度と低い電気抵抗が確保され、上記の簡単な製造工程でこれら諸特性を満足する長寿命の蓄電池用セパレータが容易に得られる。

【0006】 更に、上記本発明の蓄電池用セパレータにおいて、更にカーボンブラックを約5重量%以下含有せしめたものは、優れた高温での耐酸化性、耐候性、引張強度及び低い電気抵抗の全ての特性を満足し、特に耐候性を更に向上せしめることができる。

【0007】

【実施例】 次に本発明の実施例を詳述する。本発明の蓄電池用セパレータを製造するための混合物の配合原料は、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体と鉱物オイルとフェノール樹脂との四者である。該ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン及びこれらの共重合物或いはこれらの混合物が使用され、その重量平均分子量は50万以上、特に100万以上のものが好ましい。該無機粉体としては、珪酸、珪酸カルシウム、アルミナ、炭酸カルシウム、カオリンクレー、タルク、珪藻土、ガラス繊維粉等の一種又は二種以上が使用される。該ポリオレフィン系樹脂対該無機粉体の配合割合は、前者20～60重量%対後者40～80重量%が好ましい。該ポリオレフィン系樹脂が20重量%未満で無機粉体が80重量%を超える場合は、該オレフィン系樹脂が製品セパレータの全体に均一に分散できず、セパレータの強度が著しく低下し、実用に適しない。一方、該ポリオレフィン系樹脂が60重量%を超え、無機粉体が40重量%未満である場合は、充分な微多孔性が得られず、また電気抵抗が著しく高くなるので、実用に適しない。該鉱物オイルとしては、主としてパラフィン系オイルが使用されるが、これに限定されない。該鉱物オイルは、オレフィン系樹脂と無機粉体とフェノール樹脂と鉱物オイルの四者の混合物に対して、一般に30～70重量%添加して、混合物のシート成形用の可塑剤として、更には、有機溶剤により溶出された後の微多孔性シート成形用の微孔形成剤として、更には、後記するように、微多孔性シート中に残留せしめてそのシートの内外表面を被覆して耐酸化性付与剤として役立つ。該フェノール樹脂としては、有機溶剤に不溶であり、ノボラックタイプ又はレゾールタイプのもの、またはエポキシ樹脂変性フェノール樹脂等から選んだものが使用される。その添加量は、該フェノール樹脂とポリオレフィン系樹脂と無機粉体と鉱物オイルの四者の混合物

に対して0.5～5.0重量%含有させる。本発明の蓄電池用セパレータを製造するには、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体と鉱物オイルと上記特定範囲内の配合量のフェノール樹脂との四者の混合物を押圧成形機により押出し、成形ロールにより加圧し、所定の厚さの肉薄のシート状に成形し、その成形シートを有機溶剤に浸漬して、含有する鉱物オイルの一部を除去して引き上げ、加熱乾燥し、かくして、微多孔性シート中に鉱物オイルが約5～30重量%含有し且つフェノール樹脂が0.5～5重量%含有した本発明の蓄電池用セパレータが得られる。かくして、該鉱物オイルにより微多孔性シートの内外表面を被覆するので、セパレータの耐酸化性が増大し、該含有フェノール樹脂によりセパレータの耐候性が付与される。該蓄電池用セパレータ全体の重量に対し、該鉱物オイルの含有量が約5重量%未満では、該微多孔性シートに充分な耐酸化性を付与しめることができず、約30重量%を越える場合は、電気抵抗が増大し、また希硫酸電解液中へのオイルの溶出による電槽内の汚染をもたらす。かくして、上記の夫々の所定量の範囲の鉱物オイル含有量と該フェノール樹脂含有量により、高温での耐酸化性、耐候性に優れているばかりでなく、電気抵抗の小さい而も引張強度の大きい長寿命の蓄電池用セパレータが得られる。

【0008】次に、本発明の蓄電池用セパレータを得る具体的な比較試験例を説明する。

比較試験例1

重量平均分子量200万の高密度ポリエチレン（PE）15重量%と平均粒径5 μ m、比表面積170m²/gのシリカ粉末25重量%と鉱物オイルとして重量平均分子量789のパラフィン系オイル60重量%を配合し、更にその夫々の配合物にノボラックタイプフェノール樹脂を表1に示す如く添加量を変えて配合してその夫々の

配合物を、ヘンシェル型ミキサーにて混合して、各種の四者の混合物試料No. 1～No. 9を調製した。次で夫々の混合物を二軸押出機により押出成形し、厚さ0.25mmのシートを得た。次で、その夫々のシートをトリクロロエチレン中に浸漬し、潤滑油の一部を除去し、次でこれを加熱乾燥した。かくして、夫々の試料セパレータ中に、表1に示すように、ポリエチレンとシリカ粉末とから成る微多孔性シートに、潤滑油13重量%の一定量を含有し且つ夫々含有量の異なるフェノール樹脂を含有する各種蓄電池用セパレータ試料No. 1～No. 9を得た。

【0009】

【表1】

No.	PE wt. %	シリカ粉末 wt. %	鉱物オイル wt. %	フェノール樹脂 wt. %
1	30.3	56.7	13	0
2	30.3	56.5	13	0.2
3	30.2	56.3	13	0.5
4	30.0	56.0	13	1.0
5	29.7	55.3	13	2.0
6	28.6	53.4	13	5.0
7	26.9	50.1	13	10.0
8	23.4	43.6	13	20.0
9	12.9	24.1	13	50.0

【0010】これらのセパレータ試料No. 1～No. 9につき、耐酸化性、耐候性、電気抵抗、引張強度の諸特性を試験した。その結果を表2に示す。

【0011】

【表2】

No	フェノール樹脂 (注1)	耐酸化性 (注2)	耐 候 性 (注3)	電気抵抗 (注4)	引張強度 (注5)	鉱物オイル 含有量 (注6)	効 果 (注6)
1	0	217	0	0.0008	2.63	13	×
2	0.2	248	2	0.0009	2.63	13	×
3	0.5	261	85	0.0009	2.94	13	○
4	1.0	246	135	0.0010	2.83	13	○
5	2.0	257	181	0.0010	3.34	13	○
6	5.0	255	157	0.0013	2.48	13	○
7	10.0	223	150	0.0017	2.41	13	×
8	20.0	132	96	0.0025	1.78	13	×
9	50.0	38	18	0.0044	0.90	13	×

※1) 微多孔性シート中のフェノール樹脂含有量 (wt.%)

※2) 110℃にて比重1.6の硫酸中に30日間浸漬した後のCD方向の伸び (%)

※3) 65℃、湿度90%の環境下で5日間紫外線を照射した後のCD方向の伸び (%)

※4) $\Omega \cdot 1000 \text{ cm}^2/\text{枚}$

※5) MD方向 (kgf/mm^2)

※6) ○: 効果あり (耐酸化性200%以上、耐候性50%以上、

電気抵抗 $0.0015 \Omega \cdot 1000 \text{ cm}^2/\text{枚}$ 未満、引張強度 $2 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ 以上を満足する)

×: 効果なし (上記諸特性の全ては満足しない)

【0012】表2から明らかなように、試料No. 1～No. 9のうち、ポリエチレン樹脂と無機粉体とから成る微多孔性シート中に、フェノール樹脂を0.5～5.0重量%を含有し、且つ残留鉱物オイルを13重量%含有する蓄電池用セパレータ試料No. 3～No. 6は、高温での耐酸化性、耐候性、電気抵抗並びに引張強度の全ての特性を満足したセパレータ製品が得られることが分かる。

【0013】比較試験例2

* 【表3】

No	フェノール樹脂 (注1)	耐酸化性 (注2)	耐 候 性 (注3)	電気抵抗 (注4)	引張強度 (注5)	鉱物オイル 含有量 (注6)	効 果 (注6)
10	1.0	70	135	0.0005	2.80	0	×
11	1.0	100	135	0.0005	2.80	4	×
12	1.0	250	135	0.0016	2.90	20	○
13	1.0	300	135	0.0025	3.00	32	×

※1) 微多孔性シート中のフェノール樹脂含有量 (wt.%)

※2) 110℃にて比重1.6の硫酸中に30日間浸漬した後のCD方向の伸び (%)

※3) 65℃、湿度90%の環境下で5日間紫外線を照射した後のCD方向の伸び (%)

※4) $\Omega \cdot 1000 \text{ cm}^2/\text{枚}$

※5) MD方向 (kgf/mm^2)

※6) ○: 効果あり (耐酸化性200%以上、耐候性50%以上、

電気抵抗 $0.0015 \Omega \cdot 1000 \text{ cm}^2/\text{枚}$ 未満、引張強度 $2 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ 以上を満足する)

×: 効果なし (上記諸特性の全ては満足しない)

【0015】上記表3から明らかなように、鉱物オイル 50 の含有量が5重量%未満又は32重量%を越えると、高

温での耐酸化性が劣化すると共に、電気抵抗の増大をもたらした。従って、鉱物オイル含有量は5～30重量%程度の範囲に限定することが必要であり、また、フェノール樹脂と鉱物オイルの併用により、上記諸特性の向上に相乗効果をもたらすことが分かる。

【0016】また、上記四者の混合物に更にカーボンブラックを約5重量%以下含有せしめた五者の混合物を用い、上記と同様にして全重量に対しカーボンブラックを約5重量%以下含有する蓄電池用セパレータを製造することにより、上記の全ての優れた特性を有し、就中、耐候性が更に向上した蓄電池用セパレータが得られる。該カーボンブラックの含有量は、0.5～5重量%程度が一般である。その具体的な比較試験例を説明する。

*比較試験例3

上記の比較試験例1において用いた試料No. 4の四者の混合物に、カーボンブラックを下記表4に示す如く夫々含有量を変えて添加して成る夫々の配合物を、ヘンシェル型ミキサーにて混合し、得られた五者の夫々の混合物を二軸押出機により押出成形し、厚さ0.25mmのシートを得た。該シートをトリクロロエチレン中に浸漬し鉱物オイルの一部を抽出除去し、カーボンブラック0.5、2.0、5.0重量%を夫々含有する夫々の蓄電池用セパレータ試料No. 14、No. 15及びNo. 16を得た。これら試料につき、上記と同様に諸特性の試験を行い、表4に示す結果を得た。

【0017】

* 【表4】

No	カーボンブラック (注1)	耐酸化性 (注2)	耐 候 性 (注3)	電気抵抗 (注4)	引張強度 (注5)	鉱物オイル 含有量	効 果 (注6)
14	0.5	257	207	0.0010	3.45	13	○
15	2.0	263	235	0.0012	3.36	13	○
16	5.0	241	221	0.0015	2.73	13	○

※1) 微多孔性シート中のカーボンブラック含有量 (wt. %)

※2) 110℃にて比重1.6の硫酸中に30日間浸漬した後のCD方向の伸び (%)

※3) 65℃、湿度90%の環境下で5日間紫外線を照射した後のCD方向の伸び (%)

※4) $\Omega \cdot 100 \text{ cm}^2 / \text{枚}$

※5) MD方向 ($\text{kg f} / \text{mm}^2$)

※6) ○ : 効果あり (耐酸化性200%以上、耐候性50%以上、

電気抵抗 $0.0015 \Omega \cdot 100 \text{ cm}^2 / \text{枚}$ 未満、引張強度 $2 \text{ kg f} / \text{mm}^2$ 以上を満足する)

× : 効果なし (上記諸特性の全ては満足しない)

【0018】上記表4から明らかなように、カーボンブラックを蓄電池セパレータの全重量に対し、0.5～5重量%含有せしめることにより、表2の試料No. 4と対比し、特に耐候性の著しく増大した蓄電池用セパレータが得られることが分かる。

【0019】上記の実施例から明らかなように、本発明の蓄電池用セパレータは、従来の製造法では高温での耐酸化性の向上のために必要であった微多孔性シート製造後の酸化防止剤の付着処理工程を省略して製造することができ、迅速、容易に得られ而も上記の全ての諸特性が優れた製品が得られ有利である。

【0020】次に、諸特性の比較のため、従来法による蓄電池用セパレータの製造法を説明する。

従来例

重量平均分子量200万の高密度ポリエチレンと平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 、比表面積 $170 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカ粉末と鉱物オイルの三者の混合物を、ヘンシェル型ミキサーにて混合し、得られた混合物を二軸押出機により押出成形し、厚さ0.25mmのシートを得た。該シートをトリクロロエチレン中に浸漬し鉱物オイルの一部を抽出除去し、次で鉱物オイルに含有せしめたフェノール系酸化防止剤(4,4-メチレンビス)を下記表5に示すように付着量を変えて付着せしめてオイル含有量13wt. %の夫々の蓄電池用セパレータ試料No. 17、No. 18、No. 19を得た。これら試料につき、上記と同様の諸特性試験を行い、表6に示す結果を得た。

【0021】

【表5】

No	PE wt. %	シリカ粉末 wt. %	酸化防止剤 wt. %	鉱物オイル wt. %
17	30.2	56.3	0.5	13
18	29.7	55.3	2.0	13
19	28.6	53.4	5.0	13

【0022】次に、上記表5に示す蓄電池用セパレータ 10* 【0023】

試料No. 17~19を用い、上記と同様の諸特性の試験 【表6】

を行った。その結果は下記表6に示す通りであった。 *

No	酸化防止剤 (注1)	耐酸化性 (注2)	耐 候 性 (注3)	電気抵抗 (注4)	引張強度 (注5)	効 果 (注6)
17	0.5	255	5	0.0009	3.11	×
18	2.0	263	17	0.0011	3.04	×
19	5.0	261	21	0.0014	2.35	×

※1) 微多孔性シート中のフェノール樹脂含有量 (wt %)

※2) 110℃にて比重1.6の硫酸中に30日間浸漬した後のCD方向の伸び (%)

※3) 65℃、湿度90%の環境下で5日間紫外線を照射した後のCD方向の伸び (%)

※4) $\Omega \cdot 100 \text{ cm}^2 / \text{枚}$

※5) MD方向 (kgf / cm^2)

※6) ○ : 効果あり (耐酸化性200%以上、耐候性50%以上、

電気抵抗 $0.0015 \Omega \cdot 100 \text{ cm}^2 / \text{枚}$ 未満、引張強度 $2 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ 以上を満足する)

× : 効果なし (上記諸特性の全ては満足しない)

【0024】上記表6から明らかなように、従来の製造法は、微多孔性シート製造後に酸化防止剤の付着工程を要する不利に加え、その蓄電池用セパレータ製品としては、特に、耐候性において著しく劣るものが得られる。

【0024】

【発明の効果】このように本発明によれば、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体と鉱物オイルとフェノール樹脂の四者の混合物を原料とし、これをシート状に成形し、鉱物オイルの一部除去を行い、フェノール樹脂を0.5~5重量%含有し、且つ鉱物オイルを約5~30重量%含

有する蓄電池用セパレータを製造するときは、高温での耐酸化性、耐候性、引張強度並びに電気抵抗の全ての特性を満足する蓄電池用セパレータが容易、迅速に得られる効果を有する。この場合、上記の四者の混合物に更にカーボンブラックを添加して成る五者の混合物を原料として、これを上記と同様にして、カーボンブラックを0.5~5.0重量%含有する蓄電池用セパレータを製造するときは、上記の全ての特性を満足すると共に、特に耐候性が更に向上した蓄電池用セパレータが得られる効果を有する。